



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

|   |   |  |
|---|---|--|
| (51) Classification internationale des brevets <sup>4</sup> :<br><br>B01L 3/00  | A1  | (11) Numéro de publication internationale: WO 89/10787<br>(43) Date de publication internationale: 16 novembre 1989 (16.11.89) |
| <p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR89/00208</p> <p>(22) Date de dépôt international: 28 avril 1989 (28.04.89)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité:<br/>88/06192 3 mai 1988 (03.05.88) FR</p> <p>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): RHONE-POULENC CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul-Doumer, F-92408 Courbevoie Cédex (FR).</p> <p>(72) Inventeurs; et<br/>(75) Inventeurs/Déposants (US seulement): GUBELMANN, Michel [CH/FR]; 39, boulevard des Belges, F-69006 Lyon (FR). JOUX, Bernard [FR/FR]; Avenue Mozart, S.-Pierre-de-Chandieu, F-69780 Mions (FR). PLOQUIN, Yves [FR/FR]; 3, rue du Général-Petit, F-69200 Venissieux (FR).</p> | <p>(74) Mandataire: ROPITAL-BONVARLET, Claude; Cabinet Beau de Loménie, 99, Grande-Rue de la Guillotière, F-69007 Lyon (FR).</p> <p>(81) Etats désignés: AT (brevet européen), BE (brevet européen), CH (brevet européen), DE (brevet européen), FR (brevet européen), GB (brevet européen), IT (brevet européen), LU (brevet européen), NL (brevet européen), SE (brevet européen), US.</p> <p>Publiée<br/>Avec rapport de recherche internationale.<br/>Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.</p> |  |

(54) Title: HEAD OF A RECIPIENT FOR THE CHEMICAL REACTION, TREATMENT OR ANALYSIS OF VARIOUS PRODUCTS AND RECIPIENTS FITTED WITH SAID HEAD

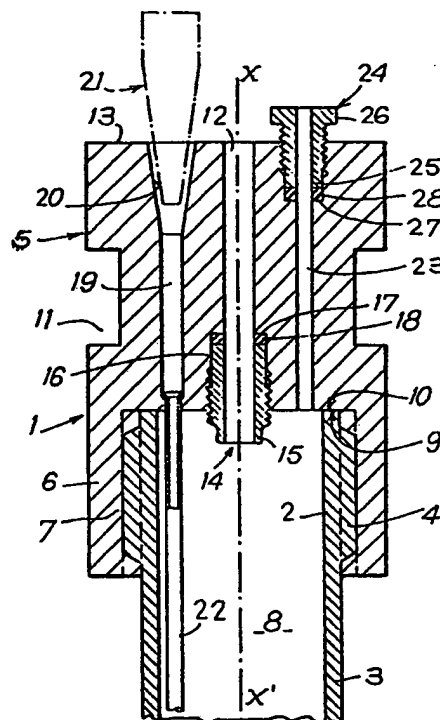
(54) Titre: TÊTE DE RÉCIPIENT POUR LA RÉACTION CHIMIQUE, LE TRAITEMENT OU L'ANALYSE DE PRODUITS DIVERS ET RÉCIPIENTS EN FAISANT APPLICATION

## (57) Abstract

Chemical industry. The head disclosed comprises a body forming an annular skirt (6) provided with means for hermetically mounting the head on the neck (2) of a recipient (3), said body extending from the base (10) of a fitting part (5) traversed by at least one injection and sampling tube (19) prolonged by a plunger tube (22) and by at least one through passage (23) provided on the top surface of the head with a connection (24) for fitting an accessory. Application to a small-volume recipient for chemical analysis.

## (57) Abrégé

Industrie chimique. La tête comprend un corps formant une jupe annulaire (6) munie de moyens de montage étanche sur le col (2) d'un récipient (3), s'étendant à partir de la base (10) d'une partie d'adaptation (5) qui est traversée par: au moins un conduit (19) d'injection-prélèvement prolongé par un tube plongeur (22), au moins un passage (23) traversant équipé sur la face supérieure de la tête d'un raccord (24) d'adaptation d'un accessoire. Application à un récipient de faible capacité pour l'analyse chimique.



**UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

|    |                                   |    |   |    |                       |
|----|-----------------------------------|----|---|----|-----------------------|
| AT | Autriche                          | FR | France  | ML | Mali                  |
| AU | Australie                         | GA | Gabon   | MR | Mauritanie            |
| BB | Barbade                           | GB | Royaume-Uni                                   | MW | Malawi                |
| BE | Belgique                          | HU | Hongrie                                       | NL | Pays-Bas              |
| BG | Bulgarie                          | IT | Italie  | NO | Norvège               |
| BJ | Bénin                             | JP | Japon   | RO | Roumanie              |
| BR | Brsil                             | KP | République populaire démocratique<br>de Corée | SD | Soudan                |
| CF | République Centrafricaine         | KR | République de Corée                           | SE | Suède                 |
| CG | Congo                             | LI | Liechtenstein                                 | SN | Sénégal               |
| CH | Suisse                            | LK | Sri Lanka                                     | SU | Union soviétique      |
| CM | Cameroun                          | LU | Luxembourg                                    | TD | Tchad                 |
| DE | Allemagne, République fédérale d' | MC | Monaco  | TG | Togo                  |
| DK | Danemark                          | MG | Madagascar                                    | US | Etats-Unis d'Amérique |
| FI | Finlande                          |    |   |    |                       |

TETE DE RECIPIENT POUR LA REACTION CHIMIQUE, LE TRAITEMENT OU  
L'ANALYSE DE PRODUITS DIVERS ET RECIPIENTS EN FAISANT APPLICATION

DOMAINE TECHNIQUE :

05

La présente invention est relative aux récipients  
utilisés principalement dans le domaine de l'industrie chimique et  
physico-chimique, pour procéder au traitement, à l'analyse ou à la  
réaction d'échantillons de produits élaborés ou en cours  
d'élaboration selon un processus industriel.

10

De tels récipients sont bien connus de la technique  
antérieure. Ces récipients sont, généralement, réalisés en verre,  
à fond plat ou bombé, et présentent un diamètre et une hauteur  
pouvant varier dans des proportions importantes selon la  
contenance.

15

Lors de la mise au point d'une opération de synthèse  
multiphasées qui nécessite des matières premières au produit fini  
dix, quinze étapes, voire plus, la complexité des molécules  
étudiées et leur difficulté de synthèse imposent de travailler sur  
de petites quantités de produit dans des récipients de faibles  
volumes de l'ordre de 1 à 50 ml.

20

Maintenant, grâce, en particulier, au développement des  
techniques d'analyses, il est possible de travailler sur de très  
petites quantités, de l'ordre de quelques milligrammes. Cependant,  
le récipient contenant la masse réactionnelle doit permettre de  
réaliser toutes les opérations habituellement nécessaires, telles  
que prélèvement, ajout de produit, reflux, inertage, agitation,  
etc.

25

De tels récipients doivent, le plus souvent, être  
fermés au moins temporairement et présentent, à cet effet, un col  
lisse ou conformé pour permettre l'adaptation d'un bouchon  
comportant une pluralité de moyens permettant de réaliser diverses  
opérations nécessaires au déroulement et au contrôle de réactions  
chimiques.

30

35

TECHNIQUE ANTERIEURE :

Les moyens techniques connus et préconisés, pour assurer la fermeture des récipients réactionnels de volume usuel, sont constitués par des bouchons en matière résiliente ou rigide, par exemple bouchon en verre à rodage conique ou sphérique, insérés dans le ou les cols des récipients réactionnels. De tels bouchons conviennent mal à l'obturation de petits récipients, en raison de leur faible surface qui se prête mal à la mise en place de diverses tubulures d'alimentation, de prélèvement ou de mesure. Par ailleurs, les bouchons usuels, insérés dans le ou les cols des récipients, posent des problèmes d'étanchéité lorsqu'une pression relative se développe dans le récipient ou lorsqu'une dépression relative y est entretenue. Ces problèmes sont résolus au moyen de dispositifs divers (pincés, écrous, clips) qui ne peuvent être utilisés sur des réacteurs de faibles dimensions.

Les bouchons connus peuvent être considérés comme donnant satisfaction pour ce qui concerne la fonction d'obturation ou de fermeture étanche d'un récipient.

Par contre, ces bouchons ne sont pas du tout adaptés aux exigences d'utilisation, voire de manipulations des récipients de faible volume, notamment pour mener à bien les opérations de traitement et d'analyse faisant intervenir un chauffage du produit, un refroidissement de ce dernier, une mesure de la température, avec régulation de cette dernière par un capteur, un prélèvement partiel du produit ou composé ou, encore, une adjonction d'un produit complémentaire ou de réaction.

Pour mener à bien ces différentes interventions, il est généralement nécessaire de recourir au démontage du bouchon, sauf lorsque ce dernier est du type à septum et que les opérations devant être conduites le sont par l'intermédiaire d'un appareil d'injection-prélèvement du type à aiguille.

Dans tous les autres cas, l'obligation de démontage s'impose, avec tous les risques qui s'y attachent, tels que pollution de l'échantillon, pollution de l'environnement,

détérioration du bouchon, rupture, bris ou détérioration du récipient avec, pour conséquence, l'écoulement intempestif du produit contenu.

05 La présente invention vise à remédier aux problèmes ci-dessus en proposant une nouvelle tête de récipient conçue pour permettre une adaptation rapide et pratique sur un récipient, tout en offrant, après adaptation, des possibilités multiples d'intervention et de mesure sur l'échantillon contenu, sans exiger de démontage par rapport au récipient.

10 La tête de récipient est, par ailleurs, conçue selon l'invention, de manière à pouvoir être utilisée en tant qu'organe de fermeture, quel que soit le processus ultérieur d'intervention sur l'échantillon, que ce processus ne fasse intervenir aucune phase intermédiaire ou, au contraire, exige des interventions  
15 multiples, telles qu'injection, soutirage, reflux, agitation, chauffage, qui doivent être menées sur l'échantillon, depuis l'extérieur et sans ouverture de la tête.

#### EXPOSE DE L'INVENTION :

20

Pour résoudre le problème ainsi posé, l'invention préconise de réaliser une tête de récipient, de manière qu'elle comprenne un corps formant une jupe annulaire munie de moyens de montage étanche sur le col d'un récipient, s'étendant à partir de  
25 la base d'une tête d'adaptation qui est traversée par :

- au moins un conduit d'injection-prélèvement prolongé par un tube plongeur,
- au moins un passage traversant équipé sur la face supérieure de la tête d'un raccord  
30 d'adaptation d'un accessoire.

30

Diverses autres caractéristiques ressortent de la description faite ci-dessous en référence aux dessins annexés qui montrent, à titre d'exemples non limitatifs, des formes de réalisation de l'objet de l'invention.

35

**BREVE DESCRIPTION DES DESSINS :**

La fig. 1 est une coupe-élévation illustrant l'objet de l'invention.

05 La fig. 2 est une coupe-élévation montrant un exemple d'application du bouchon.

La fig. 3 est une vue schématique montrant, en perspective, une variante de réalisation d'un élément de l'objet de l'invention.

10 La fig. 4 est une perspective, en vue éclatée, montrant un développement de réalisation du bouchon.

Les fig. 5 et 6 sont des coupes-élévations partielles montrant deux variantes de réalisation de l'un des éléments constitutifs de l'objet de l'invention.

15

**MEILLEURE MANIERE DE REALISER L'INVENTION :**

Dans l'exemple de réalisation selon la fig. 1, la tête selon l'invention, désignée dans son ensemble par la référence 1, est destinée à être montée sur le col 2 d'un récipient 3, par exemple en verre. Le récipient 3 ne fait pas partie, directement, de l'invention et peut donc présenter toute conformation appropriée dans le domaine d'application visé qui est celui du traitement, de l'analyse ou de la réaction de produits ou de composés. A cet égard, le col 2 peut être lisse ou comporter des moyens d'adaptation 4, du type filetage ou bourrelets à emboîtement.

20 La tête 1 conforme à l'invention est réalisée en toute matière appropriée, rigide ou déformable élastiquement, de préférence par moulage et, par exemple, en polytétrafluoroéthylène.

30 La tête 1 comprend une partie supérieure 5 prolongée, à partir de sa base, par une jupe 6 dont la surface périphérique interne comporte des moyens 7 de coopération avec les moyens 4. Dans le cas présent, les moyens 7 se présentent sous la forme d'un filet destiné à coopérer avec un filetage complémentaire constituant les

35 moyens 4. La tête 1 est prévue pour établir une fermeture étanche,

apte à supporter une pression ou une dépression relative entre le milieu environnant et le volume interne de confinement 8 du récipient 3. Cette fermeture étanche est, par exemple, établie en faisant coopérer le bord transversal annulaire 9 plan du col 2 avec le fond 10 du logement que délimite la jupe 6, le fond 10 pouvant encore être assimilé à la base de la partie 5. Dans le cas où la tête est réalisée en une matière déformable, cette coopération est, en général, suffisante pour assurer l'étanchéité. Si la tête 1 est réalisée en une matière rigide, un joint d'étanchéité peut aussi être disposé, à cette fin, dans une gorge que présente le fond 10 ou être intercalé entre le bord 9 et le fond 10.

Différentes conformations extérieures peuvent être données à la partie supérieure 5, selon qu'il s'agit de réaliser un montage ou un démontage manuel ou automatique. Des moyens de préhension, à cette fin, n'ont pas à être particulièrement décrits dans ce qui suit, étant donné qu'ils font partie de la connaissance habituelle découlant des réalisations connues. De préférence, la partie 5 comporte une gorge annulaire périphérique 11 dont la hauteur et la profondeur sont déterminées en correspondance des caractéristiques dimensionnelles des mains ou pinces de préhension équipant les robots de machines de traitements, d'analyses ou de réaction. La gorge 11 peut être complétée ou remplacée par des méplats.

Selon l'invention, la partie supérieure 5 comporte un trou 12 de type traversant, c'est-à-dire débouchant à la fois sur la base 10 et sur le dessus 13 de la partie 5. Le trou 12 est, de préférence mais non obligatoirement, ménagé sur l'axe de révolution  $x-x'$  de la tête. Le trou 12 présente un diamètre constant sur toute sa longueur qui correspond à la hauteur de la partie 5. Le trou 12 est exécuté par tous moyens convenables, de manière à être équipé, soit en retrait du dessus 13, soit en retrait de la base 10, de préférence, d'un presse-étoupe 14 comprenant un manchon tubulaire 15 susceptible d'être vissé dans un trou fileté 16 dont le fond 17 constitue une butée d'écrasement

d'une garniture d'étanchéité annulaire 18.

La partie 5 comporte, en outre, un conduit 19, de préférence parallèle à l'axe  $x-x'$ , d'injection-prélèvement ménagé de façon également traversante pour déboucher sur la base 10 et sur le dessus 13. Le conduit 19 comporte, à partir du dessus 13, une section 20 tronconique dont le sommet se raccorde au conduit 19, alors que la grande base est située dans le plan du dessus 13. La section tronconique 20 est destinée à permettre le montage d'un embout 21, de forme complémentaire, qui peut être, soit un obturateur, soit l'appendice tubulaire d'un appareil d'injection-prélèvement. Le conduit 19 est complété par un tube plongeur 22 s'étendant au-delà de la base 10 vers l'intérieur du récipient 3. De préférence, le tube plongeur 22 présente une longueur déterminée en correspondance de celle utile du récipient 3 pour que son extrémité s'ouvre à proximité du fond d'un tel récipient.

La partie 5 possède, par ailleurs, au moins un passage 23, de préférence parallèle à l'axe  $x-x'$ , également traversant pour s'ouvrir sur la base 10 et sur le dessus 13. Le passage 23 traversant est équipé, à partir du dessus 13, d'un raccord 24 permettant l'adaptation d'un accessoire devant être mis ou placé en relation avec le milieu interne du récipient 3. Le raccord 24 comprend un embout fileté 25 de forme tubulaire, associé à des moyens 26 de préhension manuelle ou mécanisée, aptes à assurer un serrage de l'embout 25 dans un logement complémentaire 27 ménagé, à partir de la surface 13, dans l'axe du passage 23. L'embout 25 est destiné à serrer un joint 28 contre le fond du logement 27.

La fig. 2 montre un exemple d'application de la tête équipée de manière à posséder une canne 30 plongeant à l'intérieur du volume utile 8, en étant disposée dans le trou 12 dans lequel elle est maintenue, avec étanchéité, par l'intermédiaire du presse-étoupe 14. La canne 30 est, de préférence, du type à deux circuits 30a et 30b coaxiaux et communicants, de manière à définir un trajet aller et retour pour un fluide d'échange thermique, par exempl. délivré par une installation 31 de circulation. L'installation 31 peut être de toutes natures appropriées et sa



représentation, sous la forme d'un serpentin, n'est donnée qu'à titre illustratif. Le raccordement de la canne 30 avec l'installation 31 est assuré par l'intermédiaire de deux tubulures 32a et 32b qui sont formées par la partie de la canne 30 située à l'extérieur de la tête 1. Les tubulures 32a et 32b peuvent être axialement décalées, comme représenté à la fig. 2 ou, encore, concentriques, comme cela est montré par la fig. 3.

Le passage 23 peut être occupé par une sonde 33 de mesure de température immobilisée, avec étanchéité, après engagement dans le raccord 24 et serrage de l'embout 25. La sonde 33 peut être raccordée électriquement par un circuit 34 à un appareil de mesure et d'analyse comparatives en relation, par exemple, avec une valeur de consigne et apte à asservir, soit la température, soit la vitesse de circulation du fluide caloporteur circulant à l'intérieur de la canne 30.

Le conduit 19 peut être occupé par l'embout 21 constituant, soit un obturateur, soit un appendice d'appareil de prélèvement-injection.

L'installation 31 et le circuit 34 peuvent être flexibles, afin de permettre le déplacement d'un récipient 3 fermé par une tête selon l'invention, d'un poste de travail à un autre, sans nécessiter de déconnexion de l'installation 31 et du circuit 34 de la tête de récipient 1. Ce mode de réalisation est particulièrement intéressant à utiliser avec des moyens de manipulation automatique.

Un produit, tel que P, confiné dans le volume 8 du récipient 3 peut, ainsi, être soumis à un traitement, une analyse ou une réaction, de façon automatique ou non, en faisant intervenir des phases de prélèvement ou d'injection de composés additionnels, une montée en température et/ou un refroidissement selon une régulation par l'intermédiaire de la canne 30 et de l'appréciation fournie par la sonde 33.

Il pourrait être envisagé de monter, dans le trou 12, un arbre d'entraînement d'un agitateur interne au récipient 3.

Par les moyens selon l'invention, il devient donc

possible de fermer un récipient 3, de façon étanche, comme cela est connu dans la technique, tout en offrant une possibilité d'intervention sur le produit P, lorsque cela est souhaité ou inhérent au traitement, à l'analyse ou à la réaction devant être conduit.

05 La fig. 4 montre qu'il peut, également, être prévu de ménager, dans la partie 5, des passages 23a et 23b, également équipés à partir du dessus 13 de raccords 24a, 24b, permettant d'assurer le branchement de canalisations susceptibles d'assurer  
10 l'introduction et/ou la reprise de produits, par exemple gazeux, dont l'apport est nécessaire en cours de processus de traitement, d'analyse ou de réaction ou, encore, se formant par le déroulement d'un tel processus. A titre d'exemple, il peut être envisagé de réaliser, par un gaz inerte, le balayage de la partie du volume 8  
15 non occupée par le produit P.

La fig. 5 montre une variante de réalisation selon laquelle le conduit 19 débouche au centre du fond d'un logement 40 ménagé depuis le dessus 13. Le logement 40 possède un filetage pour le vissage d'un raccord 41 tubulaire définissant, à partir de  
20 moyens de préhension 42, la section tronconique 20 réservée au montage de l'embout 21. Le raccord 41 sert, également, à écraser une garniture d'étanchéité 43 contre une collerette 22a du tube plongeur 22, laquelle est pressée contre le fond du logement 40.

La fig. 6 représente une seconde variante consistant à  
25 ménager la section 20 comme dit précédemment et à exécuter, à la place du trou 19, un logement fileté 44 à partir de la base 10. Le logement 44 est destiné à recevoir la collerette 22a du tube plongeur 22, laquelle est serrée contre le fond du logement avec ou sans garniture d'étanchéité, par un raccord tubulaire 45 fileté et  
30 enfilé sur le tube plongeur pour être vissé dans le logement 44.

Ces deux modes de réalisation permettent l'utilisation de tubes plongeurs en polytétrafluoroéthylène et offrent de meilleures garanties d'étanchéité.

Dans le cas où l'un au moins des raccords 24 ne doit pas  
35 être utilisé, il est possible d'en assurer la fermeture étanche en

remplaçant l'embout 25 par un tampon analogue vissé. Des moyens analogues peuvent aussi être prévus pour les trous ou conduits 12, 19 et 23.

05 POSSIBILITE D'APPLICATION INDUSTRIELLE :

L'objet de l'invention est particulièrement destiné à l'adaptation sur des récipients utilisés pour mener à bien une opération de synthèse multiphase.

10

L'invention n'est pas limitée aux exemples décrits et représentés, car diverses modifications peuvent y être apportées sans sortir de son cadre.

15

20

25

30

35

**REVENDEICATIONS :**

- 1 - Tête de récipient pour la réaction chimique, le traitement ou l'analyse de produits divers,  
caractérisée en ce qu'elle comprend un corps formant  
05 une jupe annulaire (6) munie de moyens de montage étanche sur le col (2) d'un récipient (3), s'étendant à partir de la base (10) d'une partie d'adaptation (5) qui est traversée par :
- au moins un conduit (19) d'injection-prélèvement prolongé par un tube plongeur (22),
  - 10 - au moins un passage (23) traversant équipé sur la face supérieure de la tête d'un raccord (24) d'adaptation d'un accessoire.
- 2 - Tête de récipient selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle comporte, en outre, au moins un trou  
15 (12) équipé d'un presse-étoupe (14).
- 3 - Tête de récipient selon la revendication 1, caractérisée en ce que le conduit (19) d'injection-prélèvement débouche sur la surface supérieure (13) de la partie (5) par une section tronconique (20) d'insertion d'un embout tubulaire (21) de  
20 fermeture ou d'adaptation sur un appareil d'injection-prélèvement.
- 4 - Tête de récipient selon la revendication 2, caractérisée en ce que le presse-étoupe (14) est adapté dans un logement (16) ménagé concentriquement au trou (12) à partir de la base (10) de la tête.
- 25 5 - Tête de récipient selon la revendication 1 ou 4, caractérisée en ce que le trou (12) est ménagé sur l'axe de la tête et est occupé par l'arbre tournant d'un agitateur.
- 6 - Tête de récipient selon la revendication 1 ou 4, caractérisée en ce que le trou (12) est occupé par une canne (30)  
30 à deux circuits axiaux concentriques et communicants se prolongeant extérieurement à la tête par deux tubulures (32a, 32b) de raccordement à une installation (31) de circulation d'un fluide d'échange thermique.
- 7 - Tête de récipient selon la revendication 1,  
35 caractérisée en ce que la partie (5) présente au moins un passage

(23) traversant s'étendant à partir du fond d'un logement fileté (27) apte à recevoir un raccord tubulaire fileté (25) complémentaire équipé d'un joint (28).

05           8 - Tête de récipient selon la revendication 7, caractérisée en ce que la tête (5) comporte au moins un passage (23) occupé par une sonde de mesure de température (33).

          9 - Tête de récipient selon la revendication 1, caractérisée en ce que la tête (5) comporte une gorge périphérique (11) extérieure de préhension.

10           10 - Récipient de traitement, d'analyse ou de réaction de produits divers comportant une tête selon l'une des revendications 1 à 9.

          11 - Utilisation de la tête de récipient selon l'une des revendications 1 à 8 associée à une installation (31) et à un  
15 circuit (34) flexibles.

20

25

30

35

1/2

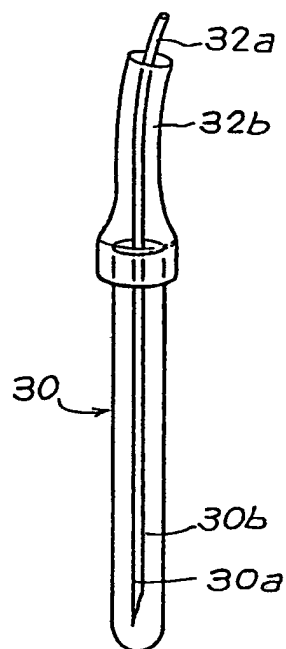
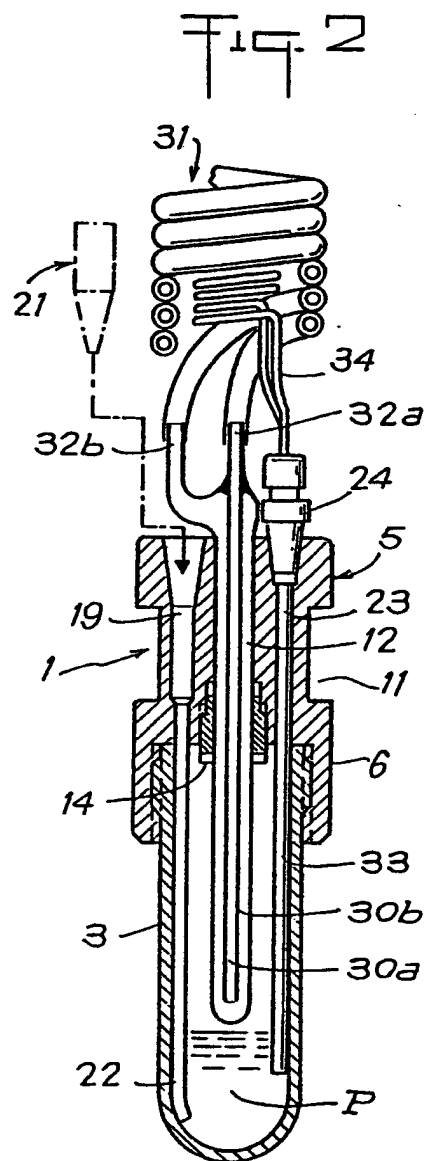
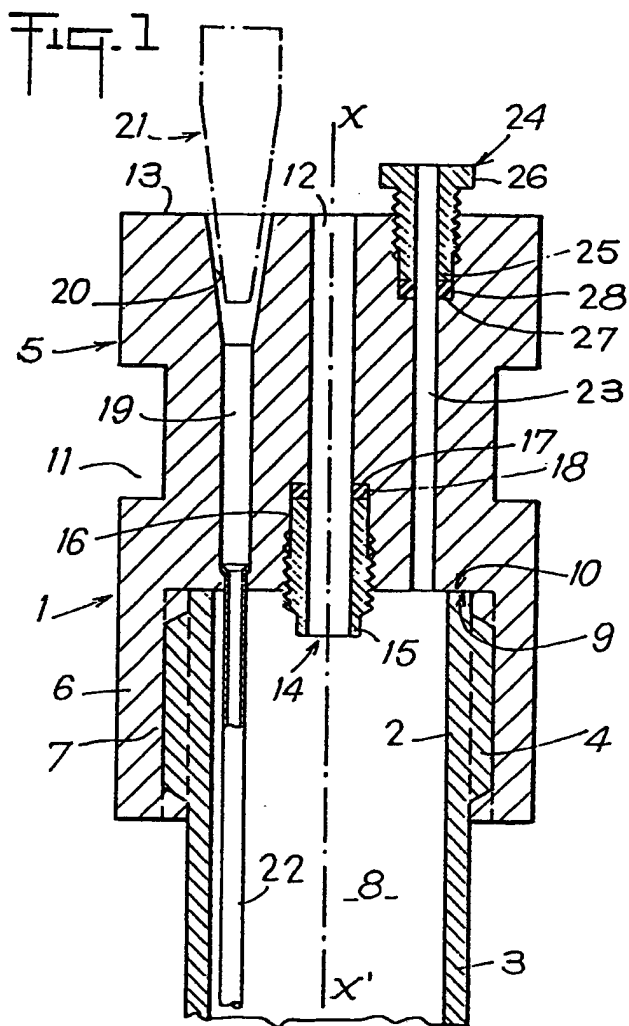


Fig. 3

2 / 2

Fig. 4

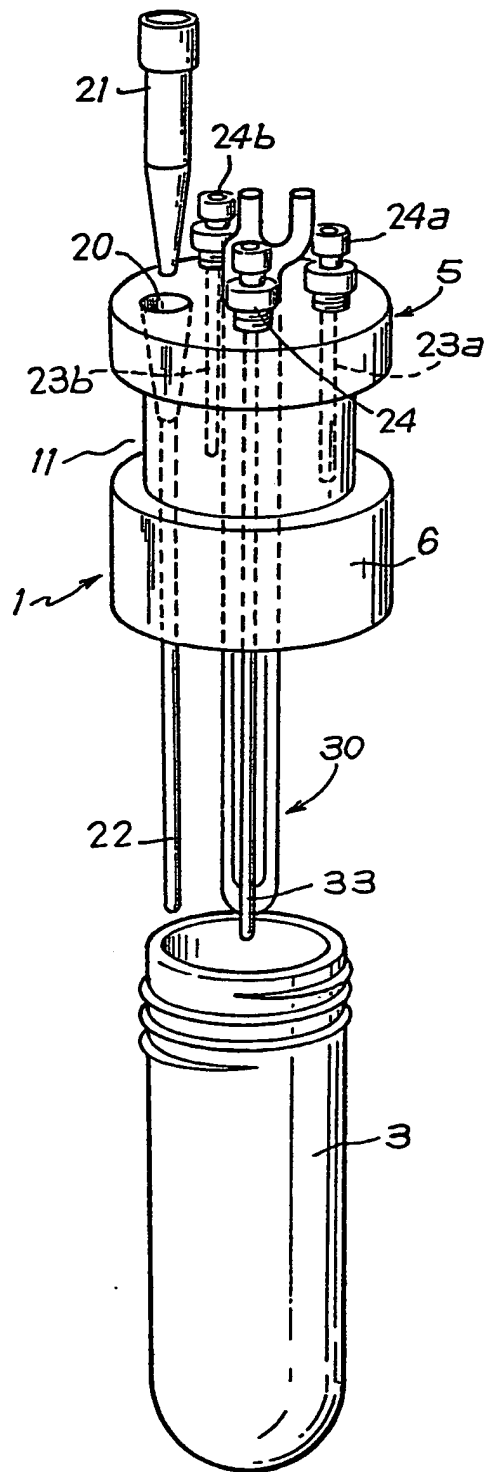


Fig. 5

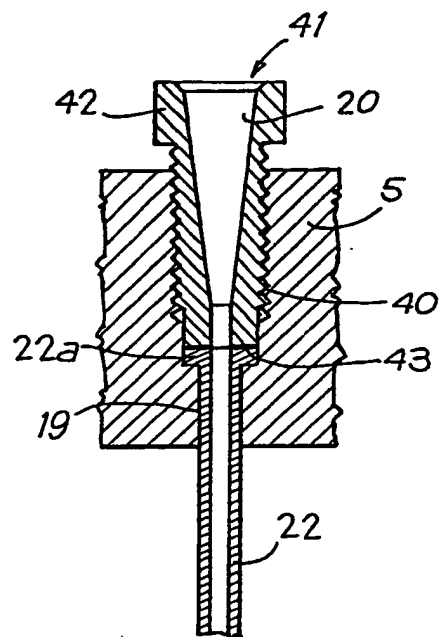
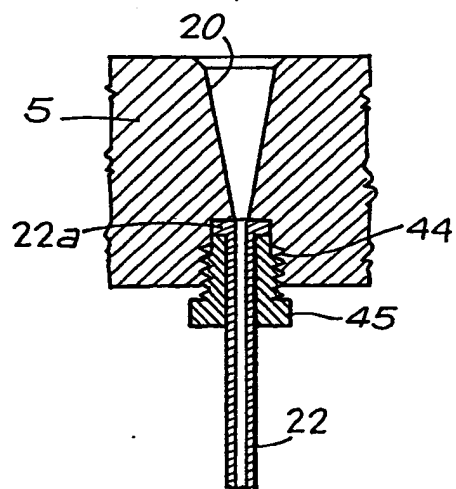


Fig. 6



# INTERNATIONAL SEARCH REP RT

International Application No PCT/FR 89/00208

| <b>I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> (If several classification symbols apply, indicate all) <sup>6</sup><br>According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC<br><div style="text-align: center; font-family: monospace;">Int. Cl.<sup>4</sup>    B 01 L 3/00</div>   |  |   |  |  |   |                                   |  |   |                                   |  |                        |   |  |   |   |  |   |   |  |   |     |  |  |
|--|--|---|--|--|---|-----------------------------------|--|---|-----------------------------------|--|------------------------|---|--|---|---|--|---|---|--|---|-----|--|--|
| <b>II. FIELDS SEARCHED</b><br><div style="text-align: center; font-size: small;">Minimum Documentation Searched <sup>7</sup></div> <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 25%; border: none; vertical-align: top;"> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <th style="width: 50%; font-size: small;">Classification System</th> <th style="width: 50%; font-size: small;">Classification Symbols</th> </tr> <tr> <td style="height: 40px; vertical-align: top; font-family: monospace;">Int. Cl.<sup>4</sup></td> <td style="vertical-align: top; font-family: monospace;">B 01 L, G 01 N</td> </tr> </table> </td> <td style="border: none;"></td> </tr> </table> <div style="text-align: center; font-size: x-small; margin-top: 5px;">Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched <sup>8</sup></div>  |  |   | <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <th style="width: 50%; font-size: small;">Classification System</th> <th style="width: 50%; font-size: small;">Classification Symbols</th> </tr> <tr> <td style="height: 40px; vertical-align: top; font-family: monospace;">Int. Cl.<sup>4</sup></td> <td style="vertical-align: top; font-family: monospace;">B 01 L, G 01 N</td> </tr> </table>   | Classification System  | Classification Symbols  | Int. Cl. <sup>4</sup>             | B 01 L, G 01 N   |   |                                   |  |                        |   |  |   |   |  |   |   |  |   |     |  |  |
| <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <th style="width: 50%; font-size: small;">Classification System</th> <th style="width: 50%; font-size: small;">Classification Symbols</th> </tr> <tr> <td style="height: 40px; vertical-align: top; font-family: monospace;">Int. Cl.<sup>4</sup></td> <td style="vertical-align: top; font-family: monospace;">B 01 L, G 01 N</td> </tr> </table>   | Classification System  | Classification Symbols                              | Int. Cl. <sup>4</sup>  | B 01 L, G 01 N   |   |                                   |  |   |                                   |  |                        |   |  |   |   |  |   |   |  |   |     |  |  |
| Classification System  | Classification Symbols   |   |  |  |   |                                   |  |   |                                   |  |                        |   |  |   |   |  |   |   |  |   |     |  |  |
| Int. Cl. <sup>4</sup>  | B 01 L, G 01 N   |   |  |  |   |                                   |  |   |                                   |  |                        |   |  |   |   |  |   |   |  |   |     |  |  |
| <b>III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <sup>9</sup></b><br><table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width: 10%; font-size: small;">Category <sup>9</sup></th> <th style="width: 70%; font-size: small;">Citation of Document, <sup>11</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>12</sup></th> <th style="width: 20%; font-size: small;">Relevant to Claim No. <sup>13</sup></th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">X</td> <td style="vertical-align: top;">US, A, 3468520 (W.J. DURYEA et al.)<br/>23 September 1969, see column 2,<br/>lines 35-47; figure 1</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">1,5</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">A</td> <td style="vertical-align: top;">FR, A, 2480941 (INSTITUT FRANCAIS DU<br/>PETROLE ARMINES) 23 October 1981,<br/>see page 2, line 19 - page 3, line 10;<br/>figure 1a</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">1</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">A</td> <td style="vertical-align: top;">FR, A, 1122140 (MANUFACTURE GENERALE DE<br/>CAOUTCHOUC VERNERET) 3 September 1956,<br/>see page 2, left-hand column, lines<br/>5-14; figure 1</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">1</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">A</td> <td style="vertical-align: top;">DE, C, 303605 (H. BÄHR) 8 February 1918,<br/>see the whole document</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">1</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">A</td> <td style="vertical-align: top;">FR, A, 2547051 (CO. FRANCAISE DES PETROLES<br/>ARMINES) 7 December 1984, see page 4,<br/>lines 1-6; figure 1</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">2</td> </tr> <tr> <td colspan="2" style="text-align: right; vertical-align: bottom;">./.</td> <td></td> </tr> </tbody> </table> |  |   | Category <sup>9</sup>  | Citation of Document, <sup>11</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>12</sup> | Relevant to Claim No. <sup>13</sup>   | X                                 | US, A, 3468520 (W.J. DURYEA et al.)<br>23 September 1969, see column 2,<br>lines 35-47; figure 1 | 1,5   | A                                 | FR, A, 2480941 (INSTITUT FRANCAIS DU<br>PETROLE ARMINES) 23 October 1981,<br>see page 2, line 19 - page 3, line 10;<br>figure 1a | 1                      | A | FR, A, 1122140 (MANUFACTURE GENERALE DE<br>CAOUTCHOUC VERNERET) 3 September 1956,<br>see page 2, left-hand column, lines<br>5-14; figure 1 | 1 | A | DE, C, 303605 (H. BÄHR) 8 February 1918,<br>see the whole document | 1 | A | FR, A, 2547051 (CO. FRANCAISE DES PETROLES<br>ARMINES) 7 December 1984, see page 4,<br>lines 1-6; figure 1 | 2 | ./. |  |  |
| Category <sup>9</sup>  | Citation of Document, <sup>11</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>12</sup>                             | Relevant to Claim No. <sup>13</sup>                 |  |  |   |                                   |  |   |                                   |  |                        |   |  |   |   |  |   |   |  |   |     |  |  |
| X  | US, A, 3468520 (W.J. DURYEA et al.)<br>23 September 1969, see column 2,<br>lines 35-47; figure 1   | 1,5   |  |  |   |                                   |  |   |                                   |  |                        |   |  |   |   |  |   |   |  |   |     |  |  |
| A  | FR, A, 2480941 (INSTITUT FRANCAIS DU<br>PETROLE ARMINES) 23 October 1981,<br>see page 2, line 19 - page 3, line 10;<br>figure 1a           | 1   |  |  |   |                                   |  |   |                                   |  |                        |   |  |   |   |  |   |   |  |   |     |  |  |
| A  | FR, A, 1122140 (MANUFACTURE GENERALE DE<br>CAOUTCHOUC VERNERET) 3 September 1956,<br>see page 2, left-hand column, lines<br>5-14; figure 1 | 1   |  |  |   |                                   |  |   |                                   |  |                        |   |  |   |   |  |   |   |  |   |     |  |  |
| A  | DE, C, 303605 (H. BÄHR) 8 February 1918,<br>see the whole document   | 1   |  |  |   |                                   |  |   |                                   |  |                        |   |  |   |   |  |   |   |  |   |     |  |  |
| A  | FR, A, 2547051 (CO. FRANCAISE DES PETROLES<br>ARMINES) 7 December 1984, see page 4,<br>lines 1-6; figure 1                                 | 2   |  |  |   |                                   |  |   |                                   |  |                        |   |  |   |   |  |   |   |  |   |     |  |  |
| ./.  |  |   |  |  |   |                                   |  |   |                                   |  |                        |   |  |   |   |  |   |   |  |   |     |  |  |
| <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p><sup>10</sup> Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"A" document member of the same patent family</p> </div> </div>  |  |   |  |  |   |                                   |  |   |                                   |  |                        |   |  |   |   |  |   |   |  |   |     |  |  |
| <b>IV. CERTIFICATION</b><br><table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="font-size: small;">Date of the Actual Completion of the International Search</td> <td style="font-size: small;">Date of Mailing of this International Search Report</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; font-family: monospace;">16 August 1989 (16.08.89)</td> <td style="text-align: center; font-family: monospace;">11 September 1989 (11.09.89)</td> </tr> </table> </td> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="font-size: small;">International Searching Authority</td> <td style="font-size: small;">Signature of Authorized Officer</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; font-family: monospace;">European Patent Office</td> <td></td> </tr> </table> </td> </tr> </table>  |  |   | <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="font-size: small;">Date of the Actual Completion of the International Search</td> <td style="font-size: small;">Date of Mailing of this International Search Report</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; font-family: monospace;">16 August 1989 (16.08.89)</td> <td style="text-align: center; font-family: monospace;">11 September 1989 (11.09.89)</td> </tr> </table> | Date of the Actual Completion of the International Search  | Date of Mailing of this International Search Report   | 16 August 1989 (16.08.89)         | 11 September 1989 (11.09.89)   | <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="font-size: small;">International Searching Authority</td> <td style="font-size: small;">Signature of Authorized Officer</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; font-family: monospace;">European Patent Office</td> <td></td> </tr> </table> | International Searching Authority | Signature of Authorized Officer  | European Patent Office |   |  |   |   |  |   |   |  |   |     |  |  |
| <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="font-size: small;">Date of the Actual Completion of the International Search</td> <td style="font-size: small;">Date of Mailing of this International Search Report</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; font-family: monospace;">16 August 1989 (16.08.89)</td> <td style="text-align: center; font-family: monospace;">11 September 1989 (11.09.89)</td> </tr> </table>   | Date of the Actual Completion of the International Search  | Date of Mailing of this International Search Report | 16 August 1989 (16.08.89)  | 11 September 1989 (11.09.89)   | <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="font-size: small;">International Searching Authority</td> <td style="font-size: small;">Signature of Authorized Officer</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; font-family: monospace;">European Patent Office</td> <td></td> </tr> </table> | International Searching Authority | Signature of Authorized Officer  | European Patent Office  |                                   |  |                        |   |  |   |   |  |   |   |  |   |     |  |  |
| Date of the Actual Completion of the International Search  | Date of Mailing of this International Search Report  |   |  |  |   |                                   |  |   |                                   |  |                        |   |  |   |   |  |   |   |  |   |     |  |  |
| 16 August 1989 (16.08.89)  | 11 September 1989 (11.09.89)   |   |  |  |   |                                   |  |   |                                   |  |                        |   |  |   |   |  |   |   |  |   |     |  |  |
| International Searching Authority  | Signature of Authorized Officer  |   |  |  |   |                                   |  |   |                                   |  |                        |   |  |   |   |  |   |   |  |   |     |  |  |
| European Patent Office   |  |   |  |  |   |                                   |  |   |                                   |  |                        |   |  |   |   |  |   |   |  |   |     |  |  |



| III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT (CONTINUED FROM THE SECOND SHEET) |   |                      |
|--|---|----------------------|
| Category *   | Citation of Document, with indication, where appropriate, of the relevant passages      | Relevant to Claim No |
| A  | DE, C, 866410 (E. HEYNEMANN) 9 February 1953, see the whole document<br>---             | 1,8                  |
| A  | US, A, 4697717 (N.A. GRIPPI) 6 October 1987, see figure 1; column 4, lines 1-3<br>----- | 1                    |

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

FR 8900208  
SA 28666

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 01/09/89. The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| US-A- 3468520                             | 23-09-69            | None                       |                     |
| FR-A- 2480941                             | 23-10-81            | US-A- 4393689              | 19-07-83            |
| FR-A- 1122140                             |                     | None                       |                     |
| DE-C- 303605                              |                     | None                       |                     |
| FR-A- 2547051                             | 07-12-84            | None                       |                     |
| DE-C- 866410                              |                     | DE-C- 866562               |                     |
| US-A- 4697717                             | 06-10-87            | AU-A- 7455387              | 25-02-88            |
|   |                     | EP-A- 0257498              | 02-03-88            |
|   |                     | JP-A- 63218055             | 12-09-88            |

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale N° PCT/FR 89/00208

|   |   |  |
|---|---|--|
| <b>I. CLASSEMENT DE L'INVENTION</b> (si plusieurs symboles de classification sont applicables, les indiquer tous) <sup>7</sup>  |   |  |
| Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB<br><b>CIB<sup>4</sup>: B 01 L 3/00</b>  |   |  |
| <b>II. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTÉ</b>   |   |  |
| Documentation minimale consultée <sup>8</sup>   |   |  |
| Système de classification   | Symboles de classification  |  |
| <b>CIB<sup>4</sup></b>  | <b>B 01 L, G 01 N</b>   |  |
| Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où de tels documents font partie des domaines sur lesquels la recherche a porté <sup>9</sup>   |   |  |
|   |   |  |
| <b>III. DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS <sup>10</sup></b>   |   |  |
| Catégorie *   | Identification des documents cités, <sup>11</sup> avec indication, si nécessaire, des passages pertinents <sup>12</sup>                       | N° des revendications visées <sup>13</sup> |
| X   | US, A, 3468520 (W.J. DURYEA et al.)<br>23 septembre 1969, voir colonne 2, lignes 35-47; figure 1<br>--  | 1,5  |
| A   | FR, A, 2480941 (INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE ARMINES) 23 octobre 1981,<br>voir page 2, ligne 19 - page 3, ligne 10; figure 1a<br>--           | 1  |
| A   | FR, A, 1122140 (MANUFACTURE GENERALE DE CAOUTCHOUC VERNERET) 3 septembre 1956,<br>voir page 2, colonne de gauche, lignes 5-14; figure 1<br>-- | 1  |
| A   | DE, C, 303605 (H. BÄHR) 8 février 1918,<br>voir le document en entier<br>--   | 1  |
| A   | FR, A, 2547051 (CO. FRANCAISE DES PETROLES ARMINES) 7 décembre 1984,<br>voir page 4, lignes 1-6; figure 1<br>--                               | 2  |
| <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>* Catégories spéciales de documents cités: <sup>14</sup></p> <p>« A » document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>« E » document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>« L » document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>« O » document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>« P » document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>« T » document ultérieur publié postérieurement à la date de dépôt international ou à la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>« X » document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive</p> <p>« Y » document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier.</p> <p>« A » document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </div> </div> |   |  |
| <b>IV. CERTIFICATION</b>  |   |  |
| Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée   | Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale  |  |
| 16 août 1989  | 11. 09. 89  |  |
| Administration chargée de la recherche internationale<br><b>OFFICE EUROPEEN DES BREVETS</b>   | Signature du fonctionnaire autorisé<br><b>T.K. WILLIS</b>   |  |

| III. DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS (SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDICUÉS SUR LA DEUXIÈME FEUILLE) |  |                              |
|--|--|------------------------------|
| Catégorie *  | Identification des documents cités, avec indication, si nécessaire, des passages pertinents    | N° des revendications visées |
| A  | DE, C, 866410 (E. HEYNEMANN) 9 février 1953, voir le document en entier<br>--                  | 1,8                          |
| A  | US, A, 4697717 (N.A. GRIPPI) 6 octobre 1987, voir figure 1; colonne 4, lignes 1-3<br><br>----- | 1                            |

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE  
RELATIF A LA DEMANDE INTERNATIONALE NO.**

FR 8900208  
SA 28666

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche internationale visé ci-dessus.  
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 01/09/89  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

| Document brevet cité<br>au rapport de recherche | Date de<br>publication | Membre(s) de la<br>famille de brevet(s) | Date de<br>publication |
|---|------------------------|---|------------------------|
| US-A- 3468520                                   | 23-09-69               | Aucun                                   |                        |
| FR-A- 2480941                                   | 23-10-81               | US-A- 4393689                           | 19-07-83               |
| FR-A- 1122140                                   |                        | Aucun                                   |                        |
| DE-C- 303605                                    |                        | Aucun                                   |                        |
| FR-A- 2547051                                   | 07-12-84               | Aucun                                   |                        |
| DE-C- 866410                                    |                        | DE-C- 866562                            |                        |
| US-A- 4697717                                   | 06-10-87               | AU-A- 7455387                           | 25-02-88               |
|   |                        | EP-A- 0257498                           | 02-03-88               |
|   |                        | JP-A- 63218055                          | 12-09-88               |

EPO FORM 10472

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82